

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(3)

(11)Publication number : 06-018706

(43)Date of publication of application : 28.01.1994

(51)Int.Cl. G02B 1/10  
C08J 7/04  
G02B 5/30

(21)Application number : 04-314591

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 25.11.1992

(72)Inventor : NAKAMURA NORINAGA  
NORITAKE YUUGO

(30)Priority

Priority number : 04 10882 Priority date : 24.01.1992 Priority country : JP  
04 99153 20.04.1992

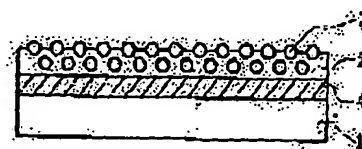
JP

## (54) SCRATCHING RESISTANT ANTIDAZZLE FILM, POLARIZING PLATE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the scratching resistant antidazzle film which has an excellent antidazzle property, yet excellent resolution and contrast, has good surface hardness and solvent resistance and can prevent whitening and the polarizing plate formed by using this film and the process for production thereof.

CONSTITUTION: An antidazzle layer 2 is formed on a transparent substrate 1 by coating the substrate with a coating material compsn. essentially constituted of resin beads 3 having 1.40 to 1.60 refractive index and an ionization radiation curing type resin compsn. and irradiating the coating with ionization radiations to cure the ionization radiation curing type resin compsn. The scratching resistant antidazzle film which is not high in Haze value is obtd. even if the film is subjected to a saponification treatment when the transparent substrate 1 is an acetyl cellulosic film. The coating film obtd. in the case of the of polyester acrylate and polyurethane acrylate as the ionization radiation curing type resin is excellent in terms of hardness and impact resistance. The antidazzle film and transparent substrate may be further provided with an antistatic layer 4 and a moistureproof layer. The polarizing plate is obtd. by laminating this film on a polarizing element.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-03888

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.03.2003

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 8 7 0 6

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 1 月 2 8 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G02B 1/10		2 7132-2K		
C08J 7/04		2		
G02B 5/30		9018-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 8 (全 1 3 頁)

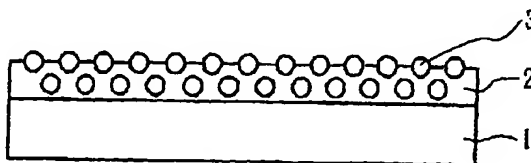
(21) 出願番号	特願平 4 - 3 1 4 5 9 1	(71) 出願人	0 0 0 0 0 2 8 9 7 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 1 1 月 2 5 日	(72) 発明者	中村 典永 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平 4 - 1 0 8 8 2	(72) 発明者	乗竹 祐吾 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
(32) 優先日	平 4 (1992) 1 月 2 4 日	(74) 代理人	弁理士 光来出 良彦
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平 4 - 9 9 1 5 3		
(32) 優先日	平 4 (1992) 4 月 2 0 日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】耐擦傷性防眩フィルム、偏光板及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 防眩性が優れ、しかも、解像度、コントラストが優れ、且つ表面硬度及び耐溶剤性が良好で白化を防止することができる耐擦傷性防眩フィルム、このフィルムを使用した偏光板及びその製造方法を提供する。

【構成】 透明基板 1 に、屈折率 1.40 ~ 1.60 の樹脂ビーズ 3 と、電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される塗料組成物を塗工し、電離放射線を照射して電離放射線硬化型樹脂組成物を硬化し、防眩層 2 を形成する。前記透明基板 1 がアセチルセルロース系フィルムである場合にはケン化処理をしても、ヘイズ値が大きくない耐擦傷性防眩フィルムが得られる。電離放射線硬化型樹脂を、ポリエステルアクリレート及びポリウレタンアクリレートとした場合に、得られる塗膜の硬さ及び耐衝撃性の点で優れる。この防眩フィルム、透明基板にはさらに、帯電防止層、防湿層を設けることができる。このフィルムを偏光素子にラミネートして偏光板を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に、屈折率 1.40～1.60 の樹脂ビーズと電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される防眩層が形成されていることを特徴とする耐擦傷性防眩フィルム。

【請求項 2】 透明基板上に、導電性フィラーを含有する帯電防止層が形成され、その層の上に屈折率 1.40～1.60 の樹脂ビーズと電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される防眩層が形成されていることを特徴とする耐擦傷性防眩フィルム。

【請求項 3】 透明基板の片面又は両面上に防湿層が形成され、さらに何れか一方の面上に屈折率 1.40～1.60 の樹脂ビーズと、電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される防眩層が形成されていることを特徴とする耐擦傷性防眩フィルム。

【請求項 4】 透明基板の片面又は両面上に防湿層が形成され、さらに何れか一方の面上に導電性フィラーを含有する帯電防止層が形成され、その層の上に屈折率 1.40～1.60 の樹脂ビーズと、電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される防眩層が形成されていることを特徴とする耐擦傷性防眩フィルム。

【請求項 5】 防眩層に、成膜後透明になる帯電防止剤が含まれることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の耐擦傷性防眩フィルム。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の耐擦傷性防眩フィルムが偏光素子にラミネートされていることを特徴とする偏光板。

【請求項 7】 (1) 偏光素子と、該偏光素子の一方の面上に配置される請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の耐擦傷性防眩フィルムとを含み、

(2) 前記耐擦傷性防眩フィルムと偏光素子の層間、及該偏光素子の露出面上に、少なくとも一つの防湿層が形成され、全体がラミネートされていることを特徴とする偏光板。

【請求項 8】 (1) 偏光素子と、該偏光素子の一方の面上に配置される請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の耐擦傷性防眩フィルムと、該偏光素子の他方の片面に配置される透明基板とを含み、

(2) 前記耐擦傷性防眩フィルム、偏光素子及び透明基板からなる前記配置の各層間、並びに透明基材の露出面上に、少なくとも一つの防湿層が形成され、全体がラミネートされていることを特徴とする偏光板。

【請求項 9】 (1) 透明基板上に、屈折率 1.40～1.60 の樹脂ビーズと、電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される防眩塗料を塗工し、

(2) 未硬化の該防眩塗料の塗膜上に電離放射線を照射して前記防眩塗料の塗膜を硬化させることを特徴とする耐擦傷性防眩フィルムの製造方法。

【請求項 10】 (1) 透明基板上に、導電性フィラーを含み電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成さ

れる帯電防止塗料を塗布して塗膜を形成し、

(2) 該帯電防止塗料の塗膜を指触乾燥又はハーフキュアして半硬化層を形成し、

(3) 該半硬化層上に、屈折率 1.40～1.60 の樹脂ビーズと、電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される防眩塗料を塗工して未硬化層を形成し、

(4) 前記半硬化層及び未硬化層からなる 2 層の塗膜に電離放射線を照射して各層の塗膜を同時に完全硬化させることを特徴とする帯電防止性を有する耐擦傷性防眩フィルムの製造方法。

【請求項 11】 前記透明基板がその片面又は両面上に防湿層が形成されたものである請求項 9 又は 10 記載の耐擦傷性防眩フィルムの製造方法。

【請求項 12】 防眩塗料が、電離放射線硬化型樹脂 100 重量部に対し溶剤乾燥型樹脂を 10 重量部以上 100 重量部以下含むものであることを特徴とする請求項 9、10 又は 11 記載の耐擦傷性防眩フィルムの製造方法。

【請求項 13】 前記溶剤乾燥型樹脂がセルロース系ポリマーであることを特徴とする請求項 12 記載の耐擦傷性防眩フィルムの製造方法。

【請求項 14】 前記溶剤乾燥型樹脂がセルロース系ポリマーであり、その樹脂に添加溶解する溶剤がトルエンであることを特徴とする請求項 12 記載の耐擦傷性防眩フィルムの製造方法。

【請求項 15】 電離放射線硬化型樹脂組成物がポリエステルアクリレート及びポリウレタンアクリレートから本質的に構成される請求項 9、10、11、12、13 又は 14 記載の耐擦傷性防眩フィルムの製造方法。

【請求項 16】 防眩塗料中に、樹脂ビーズの沈降防止剤として粒径 0.5 μm 以下のシリカビーズが、電離放射線硬化型樹脂 100 重量部に対して 0.1 重量部未満含まれることを特徴とする請求項 9、10、11、12、13、14 又は 15 記載の耐擦傷性防眩フィルムの製造方法。

【請求項 17】 防眩塗料中に、該塗料の硬化後に透明になる帯電防止剤が含まれることを特徴とする請求項 9、10、11、12、13、14、15 又は 16 記載の耐擦傷性防眩フィルムの製造方法。

【請求項 18】 防眩塗料中に、空気界面にブリードすることができるレベリング剤が含まれることを特徴とする請求項 9、10、11、12、13、14、15、16 又は 17 記載の耐擦傷性防眩フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ワープロ、コンピュータ、テレビ等の各種ディスプレイ等、特に液晶ディスプレイの表面に用いられる耐擦傷性防眩フィルム、偏光板、及びその製造方法に関する。

【0002】

10

20

30

40

50

【従来の技術】ワープロ、コンピュータ、テレビ等の各種ディスプレイは、その表面のガラスやプラスチック等の透明保護基板を通して文字、図形等の視覚情報が観察されるようになっている。通常、それらのディスプレイは本体内部から光が発せられており、特に、液晶ディスプレイはバックライトを採用することにより、視認性を向上させている。

【0003】これらのディスプレイにおいては、主として内部から発せられた光がディスプレイ表面で拡散せずにそのまま通過してしまうと、その表面を目視した場合、眩しいために、内部からの光をある程度ディスプレイ表面で拡散するようにディスプレイ表面に防眩処理を施していた。このような防眩処理には、従来、二酸化珪素等のフィラーを含む樹脂を、ディスプレイ表面に塗工したり、或いは透明基板に二酸化珪素等のフィラーを含む樹脂が塗工されてなる防眩性基材をディスプレイ表面に添着したりしていた。

【0004】特に、液晶ディスプレイ等の表示体の表面には、光のシャッターの役目をするフィルム状の偏光素子が設けられているが、偏光素子自体が耐擦傷性に劣るために、ガラス、透明プラスチック板、又は透明プラスチックフィルム等の透明保護基板により保護されて、偏光板が形成されている。しかしながら、透明プラスチック板又は透明プラスチックフィルム等のプラスチックからなる透明保護基板自体においても傷がつきやすいので、近年、このような偏光板の表面に耐擦傷性を持たせたものが開発されている。このような技術として、例えば、特開平 1 - 1 0 5 7 3 8 号公報に記載されるものがある。

【0005】この公報には、フィルム状の偏光素子に貼合されて偏光板を構成するための、耐擦傷性、防眩性が付与された透明保護基板、即ち、光制御用トリアセートフィルムが開示されている。このフィルムは、未ケン化のトリアセートフィルムの一方向面に、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂からなる硬化塗膜を設けることにより耐擦傷性にすぐれたトリアセートフィルムとしている。

【0006】前記耐擦傷性に優れたトリアセートフィルムに更に防眩性を付与するためには、従来、前記紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂に無定形シリカを添加した樹脂組成物をトリアセートフィルムの表面に塗布して硬化させている。このようにして得られたトリアセートフィルムを偏光素子と貼合させて偏光板とする際に、偏光素子との接着性を上げるため及び静電防止のためにアルカリによるケン化処理を行い、その後に、偏光素子と貼合させて偏光板を製造している。

【0007】一方、従来液晶ディスプレイ等の表面に発生する静電気が原因で生じる障害を取り除くために、液晶ディスプレイ等の表面に帯電防止塗料を塗工している。この塗料には、帯電防止剤として、カーボンブラッ

ク等の導電性フィラーが入った塗料や、イオンコンプレックス型の界面活性剤が入った塗料を用いて帯電防止を図っている。帯電防止層にイオンコンプレックス型の界面活性剤が含有されたものは抵抗値が環境に作用されやすいうえに、耐久性がないという欠点がある。

【0008】上記の帯電防止と防眩性の2つの性質を同時に改善するフィルムを得るために、無機フィラーと導電性フィラーを混合した塗料を用いて透明基板に塗工することが試みられている。同じく帯電防止の性質を有する防眩フィルムを得るために、下層に導電性フィラーを含有した導電性塗料を塗工して完全に硬化させて帯電防止層を形成し、その上に防眩層を形成することが試みられている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前記従来の、透明基板表面に無定形シリカを含む樹脂組成物からなる塗膜が設けられた防眩フィルムでは、透明基板にトリアセートフィルムを使用した場合では、その後のアルカリ処理によってヘイズ値（ヘイズ値とは、拡散透過率/全光線透過率で表される値である。）を示す値が大きくなり、解像力、コントラスト、透明性の落ちたフィルムとなり、耐アルカリ性が劣っていた。

【0010】例えば、防眩性が付与されるためには、樹脂100重量部に対しシリカが2重量部前後程度配合されているが、このような配合割合のシリカを含む塗膜だと透明性が落ちるという欠点があった。そればかりか、透明基板にトリアセートフィルムを使用した場合では、シリカを含む塗膜に前記した接着性改善及び帯電防止の目的でアルカリ浸漬によるケン化処理を行うと、得られたトリアセートフィルムのヘイズ値を示す値が大きくなり、解像力、コントラスト、透明性の落ちたフィルムとなっていた。このような原因は、樹脂組成物と無機フィラーとの間の界面がアルカリに侵されるからであると考えられる。

【0011】さらに、例えば、液晶ディスプレイ等の表面に帯電防止を付与すると同時に防眩性を図った前記従来の防眩フィルムにおいて、導電性フィラーの添加量がかなり多いため、導電性フィラーの入った塗膜がケン化処理によってアルカリで侵され、塗膜が脱離したり、さらに、導電性フィラーが塗膜の表面へ多く頭出しをしたり、その導電性フィラーがバインダーで固定しきれずに表面剥離を起こしてしまう等の耐擦傷性に問題があった。さらに導電性フィラーが配合されているために光学的性質を調整しにくいという問題があった。

【0012】また、透明基板としてトリアセートフィルムを用いた場合に、トリアセートフィルムを保護する目的で耐擦傷性に優れた塗膜を設けている。この塗膜の密着性を改善するために、従来は酢酸エチルメチルエチルケトン等の溶剤を用いてトリアセートフィルムの表面を溶解させていたが、このような方法だとトリアセ

10

20

30

40

50

テートフィルムの白化を引き起こし、透明性を損ねるという欠点があった。

【0013】また、帯電防止層とその上に防眩層を形成した前記従来の防眩フィルムは、帯電防止塗料が硬化して形成された帯電防止層上に、さらに防眩性を付与する塗料を塗布して硬化させて防眩層が形成されているので、これらの2層間の密着性が悪く、層間剥離が生じやすいという問題があった。また、偏光素子は水分により偏光素子としての機能が劣化するという欠点があった。従来の防眩フィルムを偏光素子にラミネートして形成された偏光板は、水分の透過を十分に阻止することはできず、このために偏光機能が劣化するという不都合があった。

【0014】また、従来の防眩フィルムは静電気が発生しやすいという欠点がある。例えば、防眩フィルムを偏光素子にラミネートして製造された偏光板は、使用される前までの間、通常その表面に保護フィルムが添付されて保管されているが、使用時にこの保護フィルムを剥離すると静電気のためゴミが付着しやすくなるという欠点がある。また、防眩フィルムが貼着された偏光板が液晶ディスプレイに組み込まれた際にも、外部からの静電気の障害を受けるという問題があった。

【0015】上記した問題点を解決するために、本発明の1番目の目的は、防眩性に優れると同時に透明性に優れ、さらに、解像度、コントラストが優れ、かつ表面硬度、耐溶剤性が良好で、白化を防止することのできる耐擦傷性防眩フィルム、耐擦傷性防眩フィルムを使用した偏光板及び耐擦傷性防眩フィルムの製造方法を提供することである。

【0016】また、本発明の前記1番目の目的に付随した目的は、透明基板として特にアセチルセルロース系フィルムを使用し、該アセチルセルロース系フィルムを保護する目的で耐擦傷性に優れた塗膜を設けた場合に、アルカリ水溶液でケン化処理してもヘイズ値、コントラスト及び透明性の低下しない、白化を防止でき、しかも透明基板と耐擦傷性に優れた塗膜との密着性に優れた耐擦傷性防眩フィルム、耐擦傷性防眩フィルムを使用した偏光板、及び耐擦傷性防眩フィルムの製造方法を提供することである。

【0017】また、本発明の前記1番目の目的に付随した目的は、特に静電気の発生を防止することができると同時に透明性の良好な耐擦傷性防眩フィルム、耐擦傷性防眩フィルムを使用した偏光板及び耐擦傷性防眩フィルムの製造方法を提供することである。本発明の2番目の目的は、透明基板上に、帯電防止層と耐擦傷性の防眩層を形成した耐擦傷性防眩フィルムにおいて、帯電防止層と防眩層との層間剥離を防止し、且つ防眩性に優れると同時に透明性に優れ、さらに、解像度、コントラストが優れ、かつ表面硬度、耐溶剤性が良好で、白化を防止することのできる耐擦傷性防眩フィルム、その耐擦傷性防

眩フィルムを使用した偏光板、及び耐擦傷性防眩フィルムの製造方法を提供することである。

【0018】本発明の3番目の目的は、偏光素子に対する防湿性に優れ、且つ防眩性に優れると同時に透明性に優れた耐擦傷性防眩フィルム、その耐擦傷性防眩フィルムを使用した偏光板、及び耐擦傷性防眩フィルムの製造方法を提供することである。

【0019】

【課題を解決するための手段】

1. 1番目の目的を達成する発明

前記した1番目の目的を達成するための発明は、透明基板上に、屈折率1.40~1.60の樹脂ビーズと電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される防眩層が形成されていることを特徴とする耐擦傷性防眩フィルムとするものである。

【0020】また、1番目の目的を達成するために本発明は、前記の耐擦傷性防眩フィルムが偏光素子にラミネートされていることを特徴とする偏光板とするものである。また、1番目の目的を達成するために本発明は、透明基板上に、屈折率1.40~1.60の樹脂ビーズと電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される防眩塗料を塗工し、次に、未硬化の該防眩塗料の塗膜上に電離放射線を照射して前記塗料の塗膜を硬化させることを特徴とする耐擦傷性防眩フィルムの製造方法とするものである。

【0021】図1は本発明の第1番目の目的を達成する耐擦傷性防眩フィルムの断面図である。図1中の1は透明基板、2は防眩層、3は樹脂ビーズである。1番目の目的を達成するための発明を次にさらに詳細に説明する。

透明基板：本発明で使用される前記透明基板には、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリロニトリルフィルム等が使用できるが、特に、トリアセチルセルロースフィルム、及び一軸延伸ポリエステルフィルムが透明性に優れ、光学的に異方性が無い点で好適に用いられる。

【0022】厚みは、板状のものでもフィルム状のものでもよいが、通常は25 $\mu$ m~1000 $\mu$ m程度のものが用いられる。

電離放射線硬化型樹脂：本発明における電離放射線硬化型樹脂組成物に用いられる皮膜形成成分は、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッ

ド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエーテル樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよび反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1、6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を比較的多量に含有するものが使用できる。

【0023】特に好適には、ポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物が用いられる。その理由は、ポリエステルアクリレートは塗膜が非常に硬くてハードコートを得るのに適しているが、ポリエステルアクリレート単独ではその塗膜は衝撃性が低く、脆くなるので、塗膜に耐衝撃性及び柔軟性を与えるためにポリウレタンアクリレートを併用する。ポリエステルアクリレート100重量部に対するポリウレタンアクリレートの配合割合は30重量部以下とする。この値を越えると塗膜が柔らかすぎてハード性がなくなってしまうからである。

【0024】さらに、上記の電離放射線硬化型樹脂組成物を紫外線硬化型樹脂組成物とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を混合するのが好ましい。

【0025】また電離放射線としては、紫外線、可視光線等の電磁波、電子線等の粒子線が用いられる。

樹脂ビーズ：前記電離放射線硬化型樹脂組成物には、防眩性を付与するために屈折率1.40~1.60の樹脂ビーズが混合される。樹脂ビーズの屈折率をこのような値に限定する理由は、電離放射線硬化型樹脂、特にアクリレート又はメタアクリレート系樹脂の屈折率は通常1.40~1.50であることから、電離放射線硬化型樹脂の屈折率にできるだけ近い屈折率を持つ樹脂ビーズを選択すると、塗膜の透明性が損なわれずに、しかも、防眩性を増すことができるからである。ところで、電離放射線硬化型樹脂の屈折率に近い屈折率を持つ樹脂ビーズを次の表1に示す。

【0026】

【表1】

樹脂ビーズ名	屈折率
MMA(ポリメタクリル酸メチルアクリレート)ビーズ	1.49
ポリカーボネートビーズ	1.58
ポリスチレンビーズ	1.50
ポリアクリルスチレンビーズ	1.57
ポリ塩化ビニルビーズ	1.54

【0027】これらの樹脂ビーズの粒径は、3~8 $\mu$ mのものが好適に用いられ、樹脂100重量部に対して2~10重量部、通常4重量部程度用いられる。この塗料にこのような樹脂ビーズを混入させると、塗料使用時には容器の底に沈降した樹脂ビーズを攪拌して良く分散させる必要がある。このような不都合を無くすために、前記の塗料に樹脂ビーズの沈降防止剤として粒径0.5 $\mu$ m以下、好ましくは0.1~0.25 $\mu$ mのシリカビーズを含ませてもよい。なお、このシリカビーズは添加すればするほど有機フィラーの沈降防止に有効であるが、塗膜の透明性に悪影響を与える。したがって、樹脂100重量部に対して、塗膜の透明性を損なわない程度に、

しかも沈降防止することのできる範囲である0.1重量部未満程度が好ましい。

【0028】帯電防止剤：さらに、本発明で使用する防眩性を付与しハードコート塗膜を形成するための防眩塗料には、塗膜の帯電の防止をする目的のために帯電防止剤を添加してもよい。この帯電防止剤には、無機フィラー、例えば、金属フィラー、酸化チタン、酸化インジウム等を用いることができる。特に、粒径が可視光線の波長以下のものは成膜後透明になり、防眩フィルムの透明性を損なわないので好ましい。

【0029】また、有機系帯電防止剤には、例えば、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、第1~3級アミ

ノ基等のカチオン性基を有する各種のカチオン性帯電防止剤、スルホン酸塩基、硫酸エステル塩基、リン酸エステル塩基、ホスホン酸塩基等のアニオン性基を有するアニオン系帯電防止剤、アミノ酸系、アミノ硫酸エステル系等の両性帯電防止剤、アミノアルコール系、グリセリン系、ポリエチレングリコール系等のノニオン性の帯電防止剤等の各種界面活性剤型帯電防止剤、更には上記の如き帯電防止剤を高分子量化した高分子型帯電防止剤等が挙げられ、又、第3級アミノ基や第4級アンモニウム基を有し、電離放射線により重合可能なモノマーやオリゴモノマー、例えば、N、N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートモノマー、それらの第4級化合物等の重合性帯電防止剤も使用できる。

【0030】このように、防眩塗料に帯電防止剤を添加することにより、この防眩塗料を塗布して製造された防眩フィルムは静電気の発生がない。したがって、偏光素子に添付されて偏光板となった時に保護フィルムが貼られるが、この保護フィルムを剥離する際に静電気の発生がなく、ゴミが付着することがない。また液晶ディスプレイ等に組み込まれた際にも外部から静電気障害を受けることがない。

【0031】レベリング剤：本発明で使用する防眩性を有する耐擦傷性のハードコート塗膜を形成するための電離放射線硬化型樹脂に紫外線を照射して硬化させる際にフッ素系、シリコン系のレベリング剤を電離放射線硬化型樹脂中に添加すると、硬化に有利である。その理由は、通常、透明基板としてトリアセチルセルロースを用いた場合には、耐熱性がないために紫外線の照射強度をあまり上げられないので、得られた塗膜表面の硬度が不足するが、レベリング剤を添加した電離放射線硬化型樹脂においては、溶剤乾燥時の塗膜にはフッ素系、シリコン系のレベリング剤が空気界面にブリードしてくるので、酸素による紫外線硬化型樹脂の硬化阻害を防ぐことができ、紫外線の照射強度が低くても十分な硬度を有する硬化塗膜を得ることができるからである。

【0032】また、シリコンによるスベリ性が付与されるために耐擦傷性が向上する。

溶剤乾燥型樹脂：本発明で用いる防眩性を有するハードコート塗膜を形成するための塗料は、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対し溶剤乾燥型樹脂を10重量部以上100重量部以下含ませてもよい。前記溶剤乾燥型樹脂には、主として熱可塑性樹脂が用いられる。電離放射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の種類は通常用いられるものが使用されるが、特に、電離放射線硬化型樹脂組成物にポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物を使用した場合には、使用する溶剤乾燥型樹脂にはポリメタクリル酸メチルアクリレート又はポリメタクリル酸ブチルアクリレートが塗膜の硬度を高く保つことができる。しかも、この場合、主たる電離放射線硬化型樹脂との屈折率が近いので塗膜

の透明性を損なわず、透明性、特に、低ヘイズ値、高透過率、また相溶性の点において有利である。

【0033】また、透明基板として、特にトリアセチルセルロース等のセルロース系樹脂を用いるときには、溶剤乾燥型樹脂として、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、エチルヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系樹脂及びその溶媒であるトルエンを用いると塗膜の密着性及び透明性の点で有利である。即ち、透明基板であるトリアセチルセルロースに対し非溶解性で密着性付与において劣る溶剤であるトルエンを前記セルロース系樹脂の溶媒として用いるにもかかわらず、前記透明基板にこの溶剤乾燥型樹脂を含む塗料の塗布をおこなっても、透明基板と塗膜樹脂との密着性を良好にすることができる。しかもこのトルエンは、透明基板であるトリアセチルセルロースを溶解しないので、透明基板の表面は白化せず、透明性が保たれる利点がある。

【0034】硬化方法：電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される塗料の硬化方法は通常電離放射線硬化型樹脂組成物の硬化方法、即ち、紫外線、可視光線等の電磁波、又は電子線の照射によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000KeV、好ましくは100～300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線、可視光線等の電磁波による硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する電磁波が利用できる。

【0035】偏光素子：本発明で用いられる偏光素子には、よう素又は染料により染色し、延伸してなるポリビニルアルコールフィルム、ポリビニルホルマールフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体系ケン化フィルム等を用いることができる。この偏光素子に本発明の耐擦傷性防眩フィルムをラミネート処理するにあたって、接着性を増すため及び静電防止のために、前記透明保護基板が例えば、トリアセチルセルロースフィルムである場合には、トリアセチルセルロースフィルムにケン化処理を行う。このケン化処理はトリアセチルセルロースフィルムにハードコート処理を施す前または後のどちらでもよい。

#### 【0036】II. 2番目の目的を達成する発明

前記した2番目の目的を達成するために本発明は、透明基板上に、導電性フィラーを含有する帯電防止層が形成され、その層の上に屈折率1.40～1.60の樹脂ビーズと電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される防眩層が形成されていることを特徴とする耐擦傷性防眩フィルムとするものである。

【0037】また、2番目の目的を達成するために本発

明は、前記帯電防止性を有する耐擦傷性防眩フィルムが偏光素子にラミネートされていることを特徴とする偏光板とするものである。また 2 番目の目的を達成するために本発明は、透明基板上に、導電性フィラーを含み電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される帯電防止塗料を塗布して塗膜を形成し、該帯電防止塗料の塗膜を指触乾燥又はハーフキュアして半硬化層を形成し、該半硬化層上に、屈折率 1.40 ~ 1.60 の樹脂ビーズと、電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される防眩塗料を塗工して未硬化層を形成し、前記 2 層の塗膜に電離放射線を照射して各層の塗膜を同時に完全硬化させることを特徴とする帯電防止性を有する耐擦傷性防眩フィルムの製造方法とするものである。

【0038】図 2 は本発明の帯電防止性を有する耐擦傷性防眩フィルムの断面図である。図 2 中の 1 は透明基板、2 は防眩層、3 は樹脂ビーズ、4 は帯電防止層である。上記帯電防止層 4 の膜厚は 1 ~ 10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 3 ~ 7  $\mu\text{m}$  とする。その理由は、膜厚が厚くなるとヘイズ値が上がってしまうからであることと、適度な抵抗値を得るためである。また、この帯電防止層 4 は透明基板 1 の片面又は両面に設けることができるが、表面側に設けたものが帯電防止性能を発揮しやすい。

【0039】2 番目の目的を達成するための発明を次にさらに詳細に説明する。本発明で利用できる透明基板には、前記 1. の 1 番目の目的を達成するための発明の説明で述べたものと同じ透明基板が適用できる。本発明における防眩塗料に使用される電離放射線硬化型樹脂、樹脂ビーズ、偏光素子には、前記 1. の 1 番目の目的を達成するための発明の説明で述べたものと同じものが利用できる。

【0040】本発明における防眩塗料には、前記 1. の 1 番目の目的を達成するための発明の説明で述べたものと同じ帯電防止剤、及び／又はレベリング剤を含ませることができる。本発明で用いる耐擦傷性を有する防眩塗料は、電離放射線硬化型樹脂 100 重量部に対し溶剤乾燥型樹脂を 10 重量部以上 100 重量部以下含ませてもよい。この溶剤乾燥型樹脂には、前記 1. の 1 番目の目的を達成するための発明の説明で述べたものと同じ樹脂が利用できる。その塗布及び硬化方法は前記 1. の 1 番目の目的を達成するための発明の説明と同じである。

【0041】帯電防止層：本発明の帯電防止層に使用される帯電防止塗料には、銀、銅、ニッケル等の各種金属の粉末、カーボンブラック、酸化スズや酸化チタン等の金属酸化物の粉末、或いはフレークから選ばれた導電性顔料を含有した樹脂組成物が使用される。特に、酸化スズは透明性が良好であり、粒径 0.05 ~ 0.1  $\mu\text{m}$  のものを使用すると、得られる防眩フィルムのヘイズ値を 0 ~ 2 (防眩層の無いものの値) の範囲とすることができるので好ましい。

【0042】そして、この帯電防止塗料に用いられる樹脂には、主として紫外線・電子線によって硬化する樹脂、即ち、①電離放射線硬化型樹脂の単独、②電離放射線硬化型樹脂に熱可塑性樹脂を混合したもの、③電離放射線硬化型樹脂に熱硬化型樹脂を混合したもの、④固相反応型電離放射線硬化型樹脂が使用される。前記帯電防止塗料①~④に使用される電離放射線硬化型樹脂には、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよび反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を比較的多量に含有するものが利用できる。

【0043】さらに、上記の電離放射線硬化型樹脂組成物を紫外線硬化型樹脂組成物とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を混合するのが好ましい。

【0044】前記②の電離放射線硬化型樹脂に混合される熱可塑性樹脂には、電離放射線硬化型樹脂に粘性を付与するものであれば、何でも使用できるが、特に、塗膜の硬度を高く保つためにはポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等の熱可塑性樹脂が好適に利用できる。電離放射線硬化型樹脂組成物に熱可塑性樹脂を混合する目的は、後記で詳述するように、帯電防止塗料を塗布した際に塗膜を半硬化させるためである。電離放射線硬化型樹脂に対する熱可塑性樹脂の混合割合は、塗膜の半硬化の目的のためには、電離放射線硬化型樹脂が100重量部に対して、熱可塑性樹脂50重量部以下とする。

【0045】前記③の電離放射線硬化型樹脂に混合され



る熱硬化型樹脂には、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン/尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等があり、必要に応じて、添加剤として、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤、体質顔料等を添加する。前記硬化剤として通常、イソシアネートは不飽和ポリエステル系樹脂又はポリウレタン系樹脂に、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物及びアゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤が不飽和ポリエステル系樹脂によく使用される。さらに、硬化剤としてのイソシアネートは、2価以上の脂肪族又は芳香族イソシアネートが使用できる。

【0046】前記④の固相反応型電離放射線硬化型樹脂は、未硬化状態では常温で固体であり、かつ熱可塑性、溶剤溶解性を有していながら、塗装、及び乾燥によって見かけ上、又は手で触ったときにも非流動性（指触乾燥性）であり、かつ非粘着性である塗膜を与える電離放射線硬化型樹脂を主成分とするものである。具体的には、例えば、次の（イ）、（ロ）の2種類の樹脂が例示される。また、特開平1-202492号公報にも同様な樹脂が開示されている。さらに、以下に示す（イ）及び（ロ）に示す樹脂を混合して用いることもでき、また、それに対してラジカル重合性不飽和単量体を加えて使用することもできる。これらの樹脂には通常の電離放射線硬化型樹脂に用いられる反応性希釈剤、増感剤等が添加される。また、樹脂硬化物の可換性を得るために非架橋性の熱可塑性樹脂を添加してもよい。

【0047】（イ）ガラス転移温度が0~250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有する樹脂。具体的には次の単量体を重合又は共重合させたものに対し、後述するa.~d.の方法によりラジカル共重合性不飽和基を導入した樹脂である。

水酸基を有する単量体：例えば、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等がある。

【0048】カルボキシル基を有する単量体：例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等がある。

エポキシ基を有する単量体：例えば、グリシジル（メタ）アクリレート等がある。

アジリジニル基を有する単量体：2-アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アリル等がある。

【0049】アミノ基を有する単量体：（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミ

ノエチル（メタ）アクリレート等がある。

スルホン基を有する単量体：2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等がある。

【0050】イソシアネート基を有する単量体：2, 4-トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの1モル対1モルの付加物などのジイソシアネートと活性水素を有するラジカル共重合体の付加物等がある。

さらに、共重合体のガラス転移温度を調節したり、硬化膜の物性を調節したりするために、上記に列挙した各単量体と次に示す化合物を共重合させることができる。このような共重合可能な単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、g t-ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0051】上記の各単量体を重合、もしくは共重合させたものに対して、次に述べるa.~d.の方法により、ラジカル重合性不飽和基を導入することによって、紫外線硬化型樹脂又は電子線硬化型樹脂等の電離放射線硬化型樹脂が得られる。

a. 水酸基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体などを縮合反応させる。

【0052】b. カルボキシル基、スルホン基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体を縮合反応させる。

c. エポキシ基、イソシアネート基又はアジリジニル基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体又はカルボキシル基を有する単量体を付加反応させる。

【0053】d. 水酸基又はカルボキシル基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、エポキシ基を有する単量体又はアジリジニル基を有する単量体又はジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル単量体の1モル対1モルの付加物を付加反応させる。

上記反応を行うには、微量のハイドロキノンなどの重合禁止剤を加え、乾燥空気を送りながら行うことが望ましい。

【0054】（ロ）融点が常温（20℃）~250℃であり、ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂。具体的には、ステアリルアクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、トリアクリルイソシアネート、シクロヘキサジオール（メタ）アクリレート、スピログリコールジアクリレート、スピログリコール（メタ）アクリレート等がある。

【0055】塗膜の硬化方法：本発明は、透明基板上に塗布された帯電防止塗料の塗膜を指触乾燥又はハーフキ

ユアして半硬化層を形成し、その上に耐擦傷性の防眩塗料を塗布し、両塗膜を同時に硬化させている。この両塗膜を重塗りする際に帯電防止塗料を予め半硬化させる理由は、完全に硬化させた帯電防止塗料の塗膜上に防眩塗料を塗布して防眩層を形成すれば、層間の密着性が悪く、剥離等の欠陥が生じてしまうのに対して、帯電防止塗料の塗膜が半硬化の状態で防眩塗料を塗り重ねてから、両塗膜を完全硬化させれば、層間の密着性が良いからである。本発明で半硬化とは用いる樹脂の種類によって次のように分類される。

#### 【0056】(1) 溶剤乾燥型半硬化

##### a. 溶剤乾燥型半硬化

通常の電離放射線硬化型樹脂に、溶剤を加えたものを塗布し、溶剤を乾燥させることによって形成される塗膜の半硬化の状態で、且つ電離放射線硬化型樹脂が硬化反応を完了していない状態をいう。

【0057】前記組成のみでは十分な粘度が保てないので、溶剤乾燥型熱可塑性樹脂を加えて塗布に適した粘度に調整する。この樹脂組成物を用いて塗膜を形成した場合には、溶剤が乾燥時に離脱放散され、塗膜は半硬化状態となる。電離放射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の種類は通常用いられるものが使用されるが、特に、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートを使用する場合、塗膜の硬度を高く保つことができる。しかも、この場合、主たる電離放射線硬化型樹脂との屈折率が近いので塗膜の透明性を損なわず、透明性において有利である。また、溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の別の例としてセルロース系ポリマーを電離放射線硬化型樹脂に加えると、透明基板としてトリアセチルセルロースを使用した場合、トリアセチルセルロースの非溶解の溶剤であるトルエンを用いて透明基板に塗布をおこなっても、透明基板と塗膜樹脂との密着性を良好にすることができる。しかもトルエンは透明基板としてのトリアセチルセルロースを溶解しない性質であるので、透明基板を白化させない。

【0058】この樹脂組成物の配合割合は、電離放射線硬化型樹脂 100 重量部に対して熱可塑性樹脂の添加量が 50 重量部以下である。熱可塑性樹脂の添加量がこれ以上になると防眩層の硬度を高く保つことはできず、耐擦傷性が劣ってくる。

##### b. 固相反応型電離放射線硬化型半硬化

この半硬化とは、前記固相反応型電離放射線硬化型樹脂による半硬化の状態であり、未硬化状態において常温で固体であり、且つ、熱可塑性及び溶剤溶解性を有し、塗装及び乾燥によって見かけ上、あるいは、手で触ったときにも非流動性及び非粘着性であり、電離放射線硬化型樹脂が硬化反応を完了していない状態をいう。

#### 【0059】(2) ハーフキュア型半硬化

##### a. 電離放射線硬化型樹脂半架橋型半硬化

前記帯電防止層の項で示した通常の電離放射線硬化型樹

脂を用いて塗布し、塗膜に紫外線又は電子線等の電離放射線の照射条件を調整して半架橋を行うことにより形成される半硬化の状態をいう。

#### 【0060】b. 電離放射線硬化型樹脂・熱硬化型樹脂ブレンド型半硬化

前記帯電防止層の項の④で示した電離放射線硬化型樹脂に熱硬化型樹脂を混合した樹脂組成物を塗布し、塗膜に熱を加えることにより形成される半硬化の状態をいう。この樹脂組成物の配合割合は、電離放射線硬化型樹脂 100 重量部に対して熱硬化型樹脂の添加量が 50 重量部以下である。熱硬化型樹脂の添加量がこれ以上になると、電離放射線の照射時に適当な硬化が得られないため、密着不良となってしまうからである。

#### 【0061】c. 溶剤乾燥型・ハーフキュア型複合半硬化

前記(1)の溶剤乾燥型半硬化の状態にさらに電離放射線を照射して半硬化状態とする状態をいう。この半硬化の状態は、特開平 1-20249 号公報に説明されている半硬化状態と同じである。

本発明における半硬化状態の帯電防止層と未硬化状態の防眩層の 2 層の塗膜の完全硬化は、電離放射線の照射によって同時に行う。電離放射線硬化型樹脂組成物が帯電防止層上に塗布された段階では、帯電防止層の塗膜が半硬化の状態であり、帯電防止層の塗膜中に含まれる電離放射線硬化型樹脂成分は完全に硬化していない。したがって、帯電防止層と防眩層の両層の塗膜中の電離放射線硬化型樹脂は未硬化成分を含んでいるので、電離放射線を照射することによって、両塗膜を同時に完全硬化させる。

【0062】本発明で使用される電離放射線硬化型樹脂組成物の硬化方法は通常の電離放射線硬化型樹脂組成物の硬化方法、即ち、紫外線、可視光線等の電磁波、又は電子線等の粒子線によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される 50~1000 KeV、好ましくは 100~300 KeV のエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線、可視光線等の電磁波による硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する電磁波が利用できる。

【0063】本発明で使用される偏光素子には、前記 1. の欄で説明した発明に使用されたものと同じ偏光素子が使用できる。

#### 111. 3 番目の目的を達成する発明

3 番目の目的を達成する本発明で使用する偏光素子は、一般に外部からの水分に対して偏光素子が劣化する欠点があるので、耐擦傷性防眩フィルム及び/又は偏光板に防湿層を設けて偏光素子を水分の侵入から保護する必要

がある。

【 0 0 6 4 】 そのために、本発明においては、耐擦傷性防眩フィルムに防湿層を設けることができる。即ち本発明は、透明基板の片面又は両面に防湿層が形成され、さらに屈折率 1. 4 0 ~ 1. 6 0 の樹脂ビーズと電離放射線硬化型樹脂組成物から本質的に構成される防眩層が形成されることを特徴とする耐擦傷性防眩フィルムとするものである。図 3、図 4 及び図 5 は、防湿層が形成された耐擦傷性防眩フィルムの構成例を示す断面図である。図 3 及び図 5 は、透明基板 1 の片面に防湿層 5 が形成された耐擦傷性防眩フィルムであり、図 3 のものは防湿層 5 上に防眩層 2 が形成され、図 5 のものは防湿層 5 が形成される透明基板 1 の面とは反対の面上に防眩層 2 が形成されている。図 4 は透明基板 1 の両側に防湿層 5 が形成され、その片面にさらに防眩層 2 が形成されたものである。

【 0 0 6 5 】 本発明の偏光板は、前記の防湿層の形成された耐擦傷性防眩フィルムが偏光素子にラミネートされて形成されたものである。このように偏光素子にも直接又は間接に防湿層を形成することも防湿の観点から有効である。即ち、本発明は、偏光素子と、該偏光素子の一方の面上に配置される前記各種の耐擦傷性防眩フィルムとを含み、前記耐擦傷性防眩フィルムと偏光素子の層間、及該偏光素子の露出面上に、少なくとも一つの防湿層が形成され、全体がラミネートされていることを特徴とする偏光板である。

【 0 0 6 6 】 また、本発明は、偏光素子の一方の面に、耐擦傷性防眩フィルムが配置され、偏光素子の他方の面にトリアセチルセルロース等の透明基板が配置され、各層間及び透明基板の露出面上に少なくとも一つに防湿層を形成したことを特徴とする偏光板とすることができる。次に、本発明の偏光板に防湿層を形成した例を説明する。図 6、図 7、図 8 及び図 9 は防湿層を形成した偏光板の各層の構成例を示す断面図である。図 6 は、偏光素子 6 の一方の面に、耐擦傷性防眩フィルム 7 が配置され、偏光素子 6 の他方の面に透明基板 1 1 が配置された偏光板において、透明基板 1 1 と偏光素子 6 との間に、防湿層 1 5 が形成されたものである。また、図 7 は、透明基板 1 1 の露出面側に防湿層 1 5 が形成されたものである。また、図 8 は、透明基板 1 1 と偏光素子 6 との間及び透明基板 1 1 の露出面側に防湿層 1 5 が形成されたものである。図 9 は、偏光素子 6 の一方の面に、耐擦傷性防眩フィルム 7 が配置され、偏光素子 6 の他方の面に透明基板 1 1 が配置された偏光板において、何れの層間において、少なくとも 1 以上の防湿層 1 5 が形成できる位置を示している。

【 0 0 6 7 】 前記防湿層の材料には、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素樹脂、アクリル樹脂、二酸化珪素、酸化インジウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、フッ化マグネシウム、酸化亜

鉛等が用いられる。防湿層の形成方法には、プラズマ重合法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の薄膜形成法、及び厚膜形成法が用いられる。

【 0 0 6 8 】 前記 II. の欄で説明した耐擦傷性防眩フィルム及び偏光板においても、前記 I. の欄で説明した耐擦傷性防眩フィルム及び偏光板に配置された防眩層と同じように、各層間に及び露出表面上に 1 つ以上の防湿層を適宜設けることができる。本発明の防湿層を有する耐擦傷性防眩フィルムの製造方法は、前記 I. の欄及び I. の欄で説明した耐擦傷性防眩フィルムの製造方法において、あらかじめ上記の防湿層の形成方法により形成された防湿層を有する透明基板を用いることによって製造することができる。

【 0 0 6 9 】 以上、I. II. III. の各欄に別けて本発明を説明したが、本発明によって提供される耐擦傷性防眩フィルム、その耐擦傷性防眩フィルムを使用した偏光板及び耐擦傷性防眩フィルムの製造方法は、ワープロ、コンピュータ、テレビ等の各種ディスプレイ、特に、液晶ディスプレイ等に適用することができる。

【 0 0 7 0 】

【実施例 1】 紫外線硬化型樹脂として、ポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートとの混合物（E X G : 商品名 : 大日精化製）からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、熱可塑性樹脂としてポリメタクリル酸メチルアクリレートとを 3 7 重量部配合した。防眩性を付与するための樹脂ビーズとして粒径 5  $\mu$ m のポリメタクリル酸メチルアクリレートビーズを樹脂 1 0 0 重量部に対して 4 重量部配合した。樹脂ビーズの沈降防止剤として粒径 0. 2 5  $\mu$ m のシリカビーズを樹脂 1 0 0 重量部に対して 0. 2 重量部配合して防眩性を付与する塗料組成物とした。

【 0 0 7 1 】 前記塗料組成物をリバースロールコーティング法により、トリアセチルセルロースフィルム上に膜厚 7  $\mu$ m（乾燥時）になるように塗工した。次いで、1 6 0 W の紫外線照射装置の下を 1 0 m / m i n のスピードで通過させ、樹脂を硬化させて表面がマット状のハードコート層を有する、即ち、耐擦傷性防眩性のトリアセチルセルロースフィルムを得た。

【 0 0 7 2 】 このようにして得られた耐擦傷性防眩性のトリアセチルセルロースフィルムの光学特性と、比較のために、従来品として、従来のマット剤を含むハードコート層を形成することによって防眩性が付与されたトリアセチルセルロースフィルムのケン化前の光学特性の比較を次の表 2 に示す。このハードコート層は、マット剤である粒径 5  $\mu$ m のシリカを樹脂 1 0 0 重量部に対し 4 重量部添加したポリエステルアクリレートを膜厚 4. 5  $\mu$ m になるように塗工し、紫外線照射を行って硬化させたもので、未ケン化のものである。

【 0 0 7 3 】

【表 2】

	本発明品	従来品
全光線透過率	88.2 %	87.3 %
拡散透過率	8.3 %	17.5 %
ヘイズ値	9.0 %	20 %
60° グロス値	74.5 %	52 %

【0074】この防眩性の付与されたトリアセチルセルロースフィルムにケン化処理することにより、偏光素子、即ち、ポリビニルアルコールフィルムからなる偏光素子との接着性増加効果及び静電気防止効果を持たせて、接着剤を用いて偏光素子とドライラミネートして偏光板を製作した。このケン化後のトリアセチルセルロースフィルムのヘイズ値は、本発明品で9.4%、従来品で22%となり、ケン化前のものに比べて共にヘイズ値が若干大きくなっているが、本実施例1の偏光板は従来品と比較して、遙かにヘイズ値が小さい。これらのヘイズ値及び前記表2によれば、本実施例1の耐擦傷性偏光素子及び偏光板は、解像力、コントラスト、透明性において優れていることが分かる。

【0075】

【実施例2】前記実施例1における、防眩性を付与する塗料組成物の混合成分のうち、熱可塑性樹脂であるポリメタクリル酸メチルアクリレート37重量部の代わりに、セルロース系ポリマー17重量部を用いた以外は、前記実施例1と同じ方法で、耐擦傷性防眩性のトリアセチルセルロースフィルムを得た。この耐擦傷性防眩フィルムを3Nの水酸化ナトリウム水溶液中（60℃）に、5分間浸漬した後、ゴバン目クロスカット剥離試験を行った。その結果、密着性は100/100であった。

【0076】セルロース系ポリマーを添加しないで製造した比較例の耐擦傷性防眩性のトリアセチルセルロースフィルムのゴバン目クロスカット剥離試験は50/100であり、また前記実施例1、即ち、熱可塑性樹脂としてポリメタクリル酸メチルアクリレートを添加した場合には80/100であった。

【0077】

【実施例3】前記実施例1における防眩性を付与する塗料組成物に、成膜後透明になる帯電防止剤、酸化インジウムの超微粒子をさらに加えた。添加量は防眩性を付与する塗料100重量部に対して、50重量部加えた以外は、前記実施例1と同じ方法で、耐擦傷性防眩性のトリアセチルセルロースフィルムを製造した。

【0078】得られた耐擦傷性防眩フィルムの表面抵抗値は $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ であった。また、全光線透過率は87.5%、ヘイズ値は5.0、鉛筆硬度は2Hであった。

【0079】

【実施例4】前記実施例1における防眩性を付与する塗料組成物に、レベリング剤としてシリコン系オイルを0.1重量%添加した以外は前記実施例1と同じ方法で、耐擦傷性防眩性のトリアセチルセルロースフィルムを製造した。前記実施例1を本実施例4の比較例とした。

【0080】得られた耐擦傷性防眩フィルムのテーパースタック試験（磨耗輪CS-10F500g×2荷重100回転）を行う前と後とのヘイズ値の変化 $\Delta H$ を調べた。その結果、レベリング剤が未添加の比較例の耐擦傷性防眩性のトリアセチルセルロースフィルムの $\Delta H$ が6.5であったのに対し、本実施例4の場合は、 $\Delta H$ は3.5でありヘイズ値の増加量が少ない。したがって、本実施例4の耐擦傷性偏光素子及び偏光板は、解像力、コントラスト、透明性において有利であることが分かる。

【0081】

【実施例5】トリアセチルセルロースフィルムとしてFT-UV-80（商品名：富士写真フィルム株式会社製）上にプラズマ重合によりポリテトラフルオロエチレン薄膜を形成した。この薄膜形成面とは反対側に、前記実施例1に記載の防眩性を付与する塗料組成物をリバースロールコーティング法により、膜厚7 $\mu\text{m}$ （乾燥時）になるように塗工して防湿層が形成された耐擦傷性防眩フィルムを得た。

【0082】一方、前記と同じ方法でトリアセチルセルロースフィルム上にプラズマ重合によりポリテトラフルオロエチレン薄膜を形成して、防湿層が形成された透明基板を得た。別に、ポリビニルアルコールフィルムからなる偏光素子を用意し、この偏光素子を、前記防湿層が形成された耐擦傷性防眩フィルムと前記防湿層が形成された透明基板とにより、それぞれの防湿層を内側にして挟んでラミネートして防湿性を有し、しかも耐擦傷性防眩性を有する偏光板を得た。

【0083】

【実施例6】トリアセチルセルロースフィルムとしてFT-UV-80（商品名：富士写真フィルム株式会社製）上にプラズマ重合によりポリテトラフルオロエチレン薄膜を形成した。この薄膜形成面上に前記実施例1に記載の防眩性を付与する塗料組成物をリバースロールコ

ーティング法により、膜厚  $7\mu\text{m}$  (乾燥時) になるように塗工して防湿層が形成された耐擦傷性防眩フィルムを得た。

【0084】一方、前記と同じ方法でトリアセチルセルロースフィルム上にプラズマ重合によりポリテトラフルオロエチレン薄膜を形成して、防湿層が形成された透明基板を得た。別に、ポリビニルアルコールフィルムからなる偏光素子を用意し、この偏光素子を、前記防湿層が形成された耐擦傷性防眩フィルムと前記防湿層が形成された透明基板とにより、挟んでラミネートして防湿性を有し、しかも耐擦傷性防眩性を有する偏光板を得た。

【0085】

【実施例7】ポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートとの混合物からなる紫外線硬化型樹脂 (EXG: 商品名: 大日精化製) 100重量部に、導電性顔料である粒径  $100\text{\AA}$  の酸化スズ  $\text{SnO}_2$  (住友セメント製) を80重量部含有させて、帯電防止塗料を調製した。この帯電防止塗料を厚さ  $80\mu\text{m}$  のトリアセチルセルロースフィルム上に膜厚  $4\mu\text{m}$  (乾燥時) になるように塗工し、 $80\text{W}$  の高圧水銀灯下で  $20\text{m}/\text{min}$  のスピードで通過させることによってハーフキュア状態の半硬化にした。

【0086】その半硬化塗膜上に、粒径  $6\mu\text{m}$  のポリメタクリル酸メチルアクリレートビーズを4重量%含有する紫外線硬化型樹脂 (EXG40: 商品名: 大日精化製) をメチルエチルケトンで40重量%に希釈し、膜厚  $6\mu\text{m}$  (乾燥時) になるように塗工した。この塗工物を  $160\text{W}$  の高圧水銀灯下で  $5\text{m}/\text{min}$  のスピードで2回通過させることによって、帯電防止性を有する厚さ  $80\mu\text{m}$  の耐擦傷性防眩フィルムを得た。このようにして得られた耐擦傷性防眩フィルムの表面抵抗値は  $2 \times 10^{11}\Omega$ 、ヘイズ値14%、全光線透過率86%、拡散透過率12%、 $60^\circ$  ロス値72%の優れたものとなった。

【0087】この帯電防止性を有する耐擦傷性防眩フィルムをケン化処理することにより、偏光素子、即ち、ポリビニルアルコールフィルムからなる偏光素子との接着性増強効果及び静電気防止効果を持たせて、接着剤を用いて偏光素子とドライラミネートして偏光板を製作した。

【0088】

【発明の効果】本発明は前記した構成を採用することにより、防眩性に優れると同時に透明性に優れ、さらに、解像度、コントラストが優れ、かつ表面硬度、耐溶剤性が良好で帯電防止された透明保護基板の製造方法、その製造方法で得られた透明保護基板、及びこの透明保護基板を用いた偏光板を提供することができる。

【0089】また、本発明は、透明基板として特にアセチルセルロース系フィルムを使用した場合にケン化処理してもヘイズ値、コントラスト及び透明性の低下しない

透明保護基板の製造方法、その製造方法で得られた透明保護基板、及びこの透明保護基板を用いた偏光板を提供することができる。また、本発明の耐擦傷性防眩フィルムの光学的特性を調整するには、防眩層内に含まれる樹脂ビーズの含有量を変化させるだけで良く、その調整が簡単である。

【0090】また、その溶剤乾燥型樹脂としてセルロース系ポリマーを使用し、透明基板をトリアセチルセルロースとした場合に、溶剤としてトリアセチルセルロースに非溶解性であるトルエンをセルロース系樹脂の溶媒として用いるにもかかわらず、透明基板と塗膜樹脂との密着性を良好にすることができる。しかもこのトルエンは、透明基板であるトリアセチルセルロースを溶解しないので、透明基板の表面は白化せず、透明性が保たれる利点がある。

【0091】さらにまた、本発明で使用する電離放射線硬化型樹脂に紫外線硬化型樹脂を用い、この中にフッ素系、シリコン系等の空気界面にブリードするレベリング剤を添加することにより、紫外線照射時に酸素による硬化阻害を防止することができる。また、本発明によれば、偏光素子に対する防湿性に優れ、且つ、防眩性に優れると同時に透明性に優れた耐擦傷性防眩フィルム、その耐擦傷性防眩フィルムを使用した偏光板、及び耐擦傷性防眩フィルムの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐擦傷性防眩フィルムの断面を示す。

【図2】本発明の帯電防止性を有する耐擦傷性防眩フィルムの断面を示す。

【図3】本発明の防湿層が形成された耐擦傷性防眩フィルムの断面を示す。

【図4】本発明の防湿層が形成された別の耐擦傷性防眩フィルムの断面を示す。

【図5】本発明の防湿層が形成されたさらに別の耐擦傷性防眩フィルムの断面を示す。

【図6】本発明の防湿層を形成した偏光板の断面を示す。

【図7】本発明の防湿層を形成した別の偏光板の断面を示す。

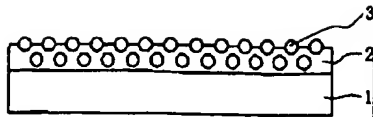
【図8】本発明の防湿層を形成したさらに別の偏光板の断面を示す。

【図9】本発明の防湿層を形成したさらに別の偏光板の断面を示す。

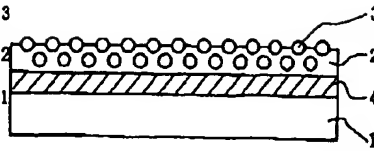
【符号の説明】

- |       |            |
|-------|------------|
| 1, 11 | 透明基板       |
| 2     | 防眩層        |
| 3     | 樹脂ビーズ      |
| 4     | 帯電防止層      |
| 5, 15 | 防湿層        |
| 6     | 偏光素子       |
| 7     | 耐擦傷性防眩フィルム |

【図 1】



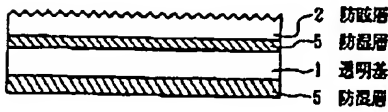
【図 2】



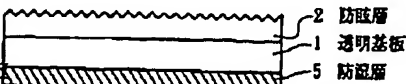
【図 3】



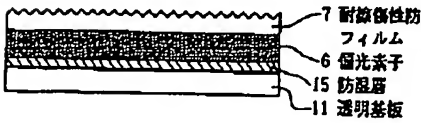
【図 4】



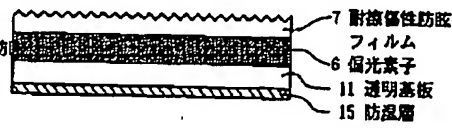
【図 5】



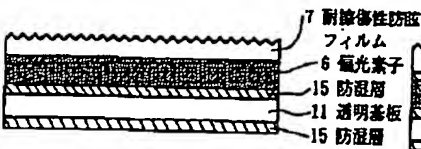
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【図 9】

